

分光光度法及び伝導率法による平衡定数の測定 (その1)

— 安息香酸の電離平衡について —

逢坂 勝也

置換安息香酸は、水に対する溶解性が極めて小さいので、よく用いられている半当量滴定法によって平衡定数を求めることは困難である。この研究は、こうした難溶性物質にも適用できる分光光度法および伝導率法を用いて安息香酸水溶液の pK_a を測定し、検討を加えたものである。研究の最終的なめらいは、多くの置換安息香酸にまでこの方法を広げ、平衡に及ぼす置換基効果を明らかにするところにある。

1 はじめに

物質の反応性を決める要因のひとつに物質のもつ分子構造がある。例えば、同じ骨格をもつ分子であっても、置換している原子や原子団の性質が異なれば反応性も違ってくる。つまり置換基のもつ分極的因子と平衡や速度は一定の法則に従う場合が多い¹⁾。このことは、物質の置換基をいろいろ変えて平衡定数 (または反応速度) を測定すれば、置換基がその反応においていかなる効果を及ぼしているかを知ることができることを意味する。

筆者は、前報²⁾でアルコール-水系溶媒における置換安息香酸の平衡定数を測定し、置換基との関連のもとで検討を行ったが、用いた測定法は pH メーターを使用する、いわゆる半当量滴定法であった。この方法は平易であるが、置換安息香酸のような難溶性物質については、水を溶媒として用いることは適当でない。

そこで、今回は極めて低濃度であっても測定可能とされている分光光度法³⁾および伝導率法⁵⁾により、水溶媒における安息香酸の平衡定数を求めてみた。実験の結果ほぼ満足できる値が得られたので、今後この方法を多くの置換安息香酸について試み、平衡と置換基の関連を検討していく予定である。以下、研究の概要について報告する。

2 分光光度法による平衡定数の測定

(1) 原理

水溶液における弱酸の電離平衡は、次の式で示すことができる。



全濃度 c は、未解離の酸と解離した酸の濃度の和として表される。

$$c = c_{HB} + c_{B^-} \quad (2)$$

HB と B^- は異なった吸収スペクトルを示すものとするとき吸収光度はそれぞれ

$$A_{HB} = a_{HB} \cdot b \cdot c_{HB} \quad (3)$$

$$A_{B^-} = a_{B^-} \cdot b \cdot c_{B^-} \quad (4)$$

ここで a_{HB} 及び a_{B^-} は吸光係数, b は液相の長さである。なお, これらの式は, 同温・同温度・同溶媒について示したものである。(3)+(4)式をつくと

$$A = A_{HB} + A_{B^-} = b(a_{HB} \cdot c_{HB} + a_{B^-} \cdot c_{B^-}) \quad (5)$$

混合物の吸光係数を a とすると

$$A = abc = b(a_{HB} \cdot c_{HB} + a_{B^-} \cdot c_{B^-}) \quad (6)$$

(6)式を(2)式に代入すると

$$a(c_{HB} + c_{B^-}) = a_{HB} \cdot c_{HB} + a_{B^-} \cdot c_{B^-} \quad (7)$$

上式を変形すると

$$\frac{c_{HB}}{c_{B^-}} = \frac{a_{B^-} - a}{a - a_{HB}} \quad (8)$$

一方, 弱酸の平衡定数 K_a は次式で示される。

$$K_a = \frac{c_{B^-} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{HB}} \quad (9)$$

上式の両辺の対数をとると, $-\log c_{H_3O^+} = \text{pH}$, $-\log K_a = \text{p}K_a$ であるから次のように変形できる。

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{c_{HB}}{c_{B^-}} \quad (10)$$

(8)式を(10)式に代入すると

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{a_{B^-} - a}{a - a_{HB}} \quad (11)$$

ここで, a_{B^-} および a_{HB} は弱酸をアルカリ性溶液または酸性溶液にしたときの吸光係数であり, a は中間の pH をもつ溶液(緩衝液)にしたときの吸光係数である。また pH 値は HB と B^- とが共存する溶液, つまり緩衝溶液そのものの pH と考えることができる。

緩衝液を酢酸と酢酸ナトリウムの混合溶液にえらべば, pH は

$$c_{H_3O^+} = \frac{c_{HAC}}{c_{AC^-}} \times K_{HAC} \quad (12)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{HAC} + \log \frac{c_{AC^-}}{c_{HAC}} \quad (13)$$

で与えられる。(13)式を(11)式に代入することにより平衡定数を算出する式が得られる。

$$\text{p}K_a = \text{p}K_{HAC} + \log \frac{c_{AC^-}}{c_{HAC}} + \log \frac{a_{B^-} - a}{a - a_{HB}} \quad (14)$$

(2) 実験

用意する試薬

- ・ 0.05 mol/l 硫酸 ・ 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液
- ・ 0.1 mol/l 酢酸ナトリウム水溶液と 0.35 mol/l 酢酸水溶液の 1:1 緩衝液
- ・ 10^{-3} , 5×10^{-4} , 2.5×10^{-4} および 10^{-4} mol/l 安息香酸の 0.05 mol/l 硫酸溶液

- ・ 10^{-3} , 5×10^{-4} , 2.5×10^{-4} および 10^{-4} mol/l 安息香酸の 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液
 ・ 10^{-3} , 5×10^{-4} , 2.5×10^{-4} および 10^{-4} mol/l 安息香酸の緩衝溶液

実験

石英吸収セルに安息香酸の 0.05 mol/l 硫酸溶液をとり, $230\text{m}\mu \sim 290\text{m}\mu$ の波長を用いて吸光度を測定した。補償液は 0.05 mol/l 硫酸を石英吸収セルに入れて用いる。安息香酸の 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液および安息香酸の緩衝溶液についても, 試料と同じ溶媒を補償液として測定した。なお, 測定は 10^{-3} , 5×10^{-4} および 10^{-4} mol/l 安息香酸の各溶液について行った。(日立 101 形分光度計使用)。

結果と考察

実験結果を波長と吸光係数の対数 ($\log a$) との関係で表したグラフが図 1 である。図には記さなかったが, 水酸化ナトリウム水溶液を溶媒とした試料液では最大吸収波長 $224\text{m}\mu$, 硫酸および緩衝液を溶媒とした試料液では $230\text{m}\mu$ となった。また, 表 1 に一例として安息香酸の 2.5×10^{-4} mol/l 溶液を試料液としたときの吸光係数ならびに pK_a を示しておいた。図 1 から明らかなように, 波長が $258\text{m}\mu$ の近傍では 3 つの曲線が一致した吸光係数となるため pK_a を求めることはできないが, それ以外の波長における平均値は 4.13 となった。

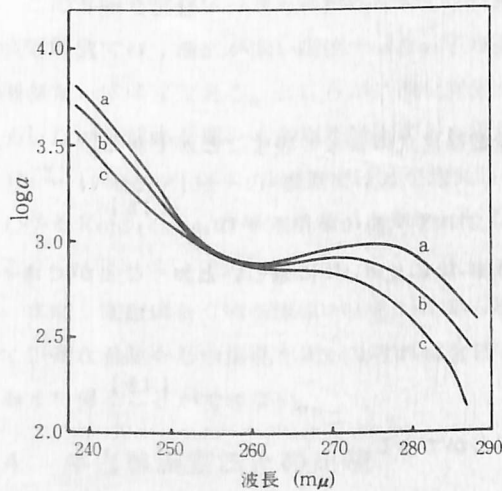


図 1 安息香酸の吸収曲線

(a: H_2SO_4 b: 緩衝液 C: NaOH)

図 2 に示したように, pK_a の値は安息香酸の濃度が高くなるにつれて大きくなる。こうした傾向は, $258\text{m}\mu$ よりも長波長領域において著しい。この原因は, 水酸化ナトリウム水溶液を溶媒とした試料液が Lambert-Beer の法則に従った吸収を示さず, 濃度の増加とともに吸光度の増加率が減少し (図 3), 結果的に 14 式の対数項 $\log(a_B - a)/(a - a_{HB})$ が大きくなるためである (硫酸, 緩衝液を用いた試料液は同上法則に従う)。

そこで, 水酸化ナトリウム水溶液を溶媒にした場合も Lambert-Beer の法則にあてはまると仮定し, つまり図 3 のグラフが原点と濃度 2.5×10^{-4} mol/l における測定点を結ぶ直線であると考え, 補正した

表 1 安息香酸の酸強度
(10°C , 水溶媒, 2.5×10^{-4} mol/l 安息香酸溶液)

波 長 ($\text{m}\mu$)	吸 光 係 数 (a)			pK_a
	H_2SO_4	NaOH	緩 衝 液	
235	8800	4880	6200	3.93
240	5600	3080	4440	4.30
245	3220	1540	2560	4.26
250	1572	1184	1384	4.25
255	888	892	868	—
260	752	764	732	—
265	792	716	744	3.99
270	896	688	780	4.13
275	940	588	752	4.18
280	856	408	612	4.15
285	560	236	356	3.99
290	252	160	148	—
			平均	4.13

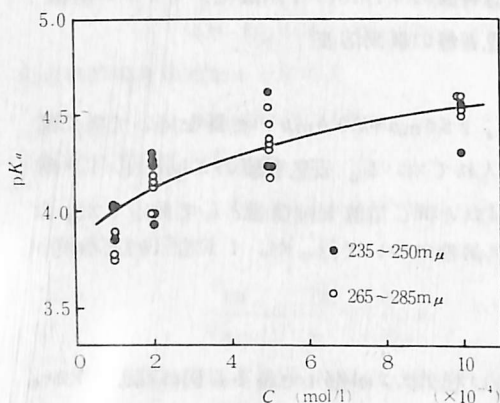
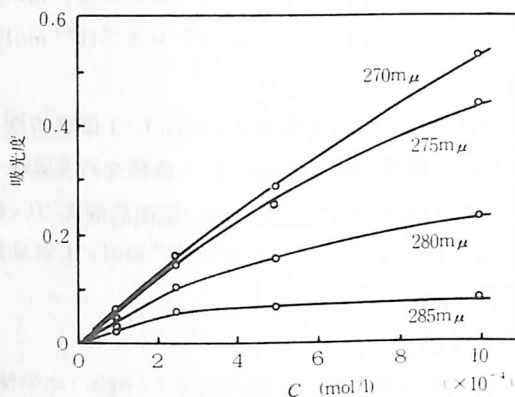
図2 安息香酸の濃度と pK_a 

図3 安息香酸のNaOH溶液の吸光度

吸光度を求め pK_a を換算してみた。その結果、各波長における平均値は下に示したように濃度と無関係にほぼ一定になることが判明した。なお、文献値は25℃で $pK_a = 4.20$ である。

10^{-4} mol/l (4.00)	2.5×10^{-4} mol/l (4.13)
10^{-3} mol/l (4.21)	5.0×10^{-4} mol/l (4.18)

3 伝導率法による平衡定数の測定

(1) 原理

弱酸の場合、濃度 c における電離度を α とすれば、平衡定数は次式によって表すことができる。

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad (15)$$

Arrheniusによれば電離度は、当量伝導率 A と極限当量伝導率 A_0 の比 A/A_0 に等しいとおくことができるので、(15)式は次のように書きかえることができる。

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{A^2(1-A/A_0)} \quad (16)$$

従って、平衡定数はある濃度における A と A_0 から算出することができる。

(2) 実験

用意する試薬

- 10^{-2} mol/l $\sim 2.5 \times 10^{-5}$ mol/l の安息香酸水溶液
- 5×10^{-2} mol/l $\sim 10^{-3}$ mol/l の安息香酸ナトリウムおよび塩化ナトリウム水溶液
- 5×10^{-5} mol/l $\sim 10^{-3}$ mol/l の塩酸

実験と結果

安息香酸、塩化ナトリウム、安息香酸ナトリウムの各水溶液および塩酸について25℃における比伝導率 κ を伝導率計(東亜電波工業CM-2A使用)で測定し、この値から次式によって当量伝導率を算出した。

$$A = \frac{1000}{c} \kappa \quad (17)$$

極限当量伝導率は, A に対して \sqrt{c} を目盛ったグラフ (図4) から外挿法により求めたが, 各物質の値は, 安息香酸ナトリウム $A_0=82$, 塩化ナトリウム $A_0=128$, 塩酸 $A_0=449$ となった。なお安息香酸の極限当量伝導率は外挿法によって求めることができないので, 下のように Kohlrausch のイオン独立移動の法則をもとに算出した。結果は $A_0 = 408$ が得られた。

$$A_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = A_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}) + A_0(\text{HCl}) - A_0(\text{NaCl})$$

表2は, 安息香酸の A および A_0 から算出した pK_a を表したものであるが, 平均値は4.21で文献値とほぼ一致した値を示している。

この実験で留意すべき点に触れておく。一般に強電解質では, 濃度が低い範囲で A と \sqrt{c} は直線関係を示すはずである。ところが二酸化炭素を除去しない蒸留水を用いて溶液を調製するかぎり, $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下の濃度では A が増大し, いわゆる Kohlrausch の平方根律が適用されなくなる。

また, 塩酸はとくに伝導率が大いため, 極めて正確な濃度をもつ溶液を用いなければ信頼できる A を得ることができない。

4 半当量滴定法との比較

前述したように, 分光光度法および伝導率法は

いずれも低濃度の試料液であっても pK_a を測定することができる。例えば, 前者では 10^{-5} mol/l 以下の濃度でも測定可能であり (分光光度計の種類によってはもっと低濃度でもよい), 後者では $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mol/l}$ の濃度が調整できればよい。しかし, 半当量滴定法の場合は, 経験的ではあるが, 少なくとも濃度は 10^{-2} mol/l でなければならない。それ以下の濃度では, 二酸化炭素の影響が現れたり, アルカリ溶液の滴定の結果生じた塩の加水分解のため近似式 (13) を用いた平衡定数の算出が困難になる。従って, 難溶性である置換安息香酸にこの方法を用いることは適当でない。

図5は, 30°C で置換安息香酸の飽和水溶液 ($5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下) に 0.1 mol/l の水酸化ナトリウ

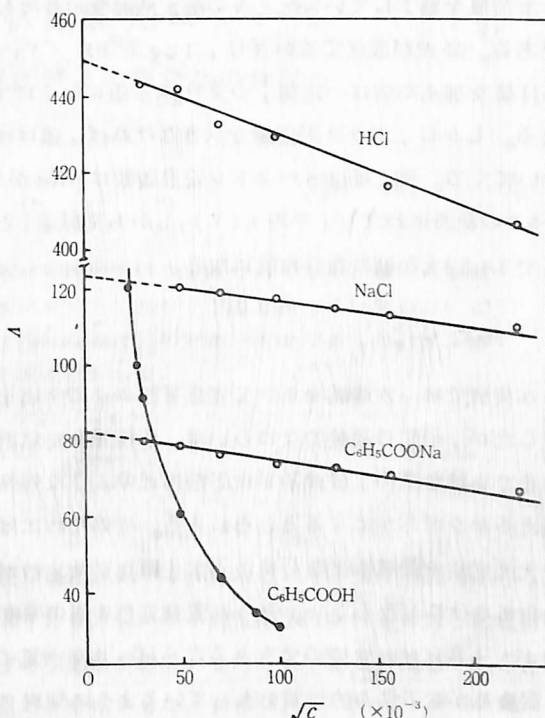


図4 酸および塩の当量伝導率 (25°C)

表2 安息香酸の pK_a
(25°C , 水溶液, $A_0 = 408$ とする)

濃度 (mol/l)	A	$\alpha = \frac{A}{A_0}$	pK_a
1.0×10^{-2}	31.2	0.077	4.20
5.0×10^{-3}	43.6	0.11	4.19
2.5×10^{-3}	60.2	0.15	4.19
1.0×10^{-3}	91.0	0.23	4.19
5.0×10^{-4}	120.2	0.30	4.21
2.5×10^{-4}	157.2	0.39	4.23
1.0×10^{-4}	210.0	0.52	4.26
			4.21

μ水溶液を滴下していったときの滴定曲線を示したものである。⁷⁾ ⑬式が成立するかぎり、 $\log (C_{HB} / C_{B^-})$ とpH値を加えた値は一定値、つまり pK_a 値になるはずである。しかし、グラフが直線を示さなければ、値はばらついてくる。例えば、p-ニトロ安息香酸は pK_a が3.8~5.3の範囲にわたり(平均4.17)、しかも文献値⁸⁾(25℃で3.42)とかけはなれた値になる。

6 おわりに

本実験では、水溶媒を用いて安息香酸の平衡定数を測定したが、研究の最終的なねらいは、各種置換安息香酸にまで実験を広め、置換基が反応性にどのような効果を与えるかを明らかにするところにある。そのためには、分光光度法や伝導率法などによって正確な平衡定数が求められなければならない。仮りに置換安息香酸の平衡定数が大きさにおいて逆の値をとるならば、本来求電子的な置換基が電子供与的性質をもっているように解釈される場合もでてくる。

しかし、これらの方法を高校化学における平衡定数の測定という立場からのみ考えた場合、機器を使用するとか、測定原理が平易とはいえないなどの問題が残る。今後十分に検討をしていかなければならない点である。

最後に用いる分光光度計はタングステン(W)ランプと水素(D₂)ランプとの交換さえできる機種であれば、高校理振クラスであってもよいし、また伝導率計は自作した抵抗回路およびセル⁹⁾(比導伝率にして、 $8 \mu\text{ohm}^{-1}/\text{cm} \sim 40 \text{ohm}^{-1}/\text{cm}$ の測定ができればよい)であっても十分測定可能であることを付記しておく。

文 献

- 1) 井本稔：有機電子論Ⅱ 共立出版(1971) 61
- 2), 7) 逢坂勝也：置換安息香酸の電離平衡の検討，研究報告第16号，新潟県立教育センター (1977) 21
- 3) L. A. Flexser, L. P. Hammett, A. Dingwall: J. Am. Chem. Soc., 57, 2103 (1935)
- 4) C. N. R. Rao: 紫外・可視スペクトル 現代化学シリーズ23, 東京化学同人(1968) 104
- 5) G. M. Barrow: 物物化学(下), 東京化学同人(1970) 635
- 6), 8) 日本化学会：化学便覧 基礎編Ⅱ 丸善 (1971) 1054
- 9) 斉藤 清：酢酸およびアンモニアの解離定数の測定，研究集録第4集，新潟県立教育センター(1971) 49

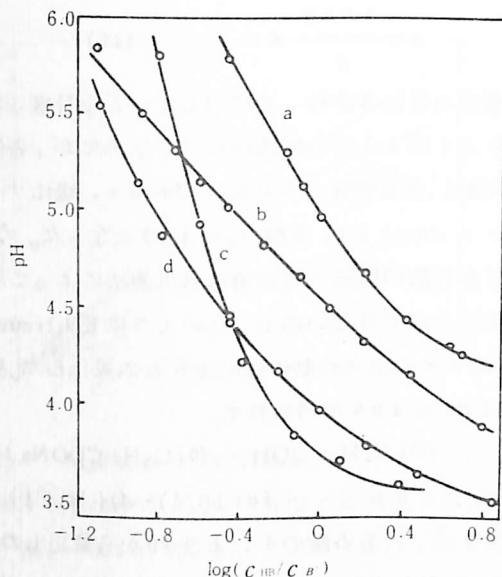


図 1 滴定曲線(水溶媒, 30℃)
a: p-トルイル酸 b: m-トルイル酸
c: p-ニトロ安息香酸 d: m-ニトロ安息香酸